

# Stable plate-like calcitic calcium carbonate, process for its preparation and the use thereof

Publication number: EP1151966

Publication date: 2001-11-07

Inventor: VUCAK DR MARIJAN (DE)

Applicant: SCHAEFER KALK (DE)

Classification:

- international: **C01F11/18; C08K3/26; C01F11/00; C08K3/00;** (IPC1-7): C01F11/18

- European: C01F11/18A; C01F11/18B2; C08K3/26

Application number: EP20000108224 20000414

Priority number(s): EP20000108224 20000414

Also published as:



EP1151966 (B1)

ES2223336T (T3)

Cited documents:



EP0323697

GB2312670

XP002148508

JP2184519

JP4097910

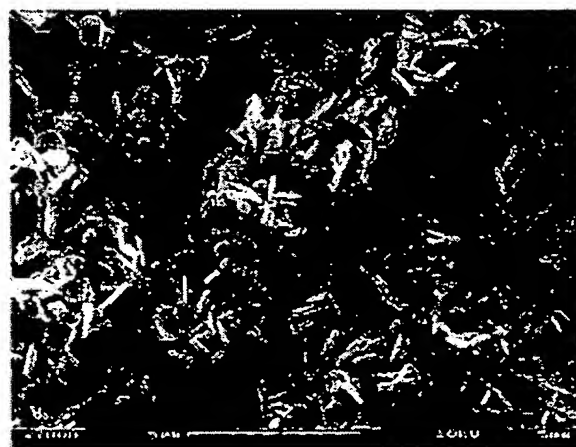
more >>

[Report a data error here](#)

## Abstract of EP1151966

Stable lamellar calcitic calcium carbonate with a granulometric factor of 0.5-1 and an average particle diameter of 0.5-1.5  $\mu\text{m}$  is new. An Independent claim is also included for the production of stable lamellar calcitic calcium carbonate with a granulometric factor of 0.5-1 (defined as  $2(d_{80}-d_{20})/(d_{80}+d_{20})$ , where  $d_{80}$  and  $d_{20}$  are respectively the 80 wt.% and 20 wt.% particle diameters in  $\mu\text{m}$ ) and an average particle diameter of 0.5-1.5  $\mu\text{m}$  by: (a) introducing carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) into an aqueous calcium hydroxide suspension while stirring at a power input of 25-200  $\text{kW/m}^3$  to form basic calcium carbonate; (b) adding a surfactant selected from organic phosphonates, polycarboxylates and hydrophilic block copolymers in an amount of 0.5-5% by weight of calcium carbonate; (c) introducing more  $\text{CO}_2$  relatively slowly into the suspension; (d) filtering the product; and optionally (e) drying the product at about 150 degrees C in a water-saturated  $\text{CO}_2$  atmosphere.

Fig. 1:



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**



## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

[0001] The invention refers to a procedure for manufacturing sturdy, plate-like, calcitischen calcium carbonate with a granulometrischen factor calcium carbonate manufactured from approximately 0.5 to 1 and a middle particle diameter from approximately 0.5 to 1.5  $\mu\text{m}$ , to thereafter as well as to its use.

[0002] Calcium carbonate is predominantly manufactured industrially by grinding of natural limestone or by conversion of an aqueous calcium hydroxide suspension with a carbon dioxide containing gas. The morphology of the natural calcium carbonate is irregular, and the particle size distribution lies within the range of under one to hundred one hundred micrometers. Pleasure width unit calcium carbonate becomes dependent, on the manufacture conditions, like z.B. Concentration of the calcium hydroxide suspension, temperature, way of the reaction, presence of additives etc., with different Habitus (rhombohedron, scale-desert, prisms, columns and balls) and particle size (from 0,02 to several micrometers) offered.

[0003] Calcium carbonate applies with the production of paper, emulsion paints, Kosmetika etc. It is used as filler or pigment. Consumption of such fillers and caper pigments constantly grows in Europe. In the last years the employment of gefällttem calcium carbonate furnished new possibilities for the achievement of high line qualities as the more economical caper pigment compared with kaolin or calciniertem kaolin in many cases. Beyond that the ultrafeinen and calcinierten Kaoline, whose majority of the particles is below 1  $\mu\text{m}$ , found a far spreading as fillers for colors and lacquers. Because of that extremely particles purify and their plate-like structure increase such substances the Deckfähigkeit and make high gloss degrees possible of the colors.

[0004] For such targeted applications it particularly can therefore with the production of calcium carbonate from interest be attained the plate-like structure and particle refinement of the above-mentioned Kaoline.

[0005] Manufactured after the theory of the EP-patent specification 429,707 basic calcium carbonate thereby that one carbonatisiert an aqueous calcium hydroxide suspension by addition of  $\text{CO}_2$ , here defined temperatures of the suspension within the range of 2 to 50 DEG C keeps, and then the carbonating with a calcium carbonate molar ratio of 3:2 or 6:5 terminates. This well-known procedure can be used under additional use of an inoculation material and by Phosphorsäure connections, in order to win plate-like Calcit. , The plate-like calcium carbonate manufactured in this procedure does not exhibit a sufficiently plate-like crystalline form, as one can infer from the respective electricalmicroscopic photographs and other indicating in the patent specification.

[0006] From JP-patent specification 2,184,519 a procedure is well-known, with which into a calcium hydroxide suspension with certain concentration carbon dioxide with determined flow velocity is introduced, whereby after zehnminütiger reaction under continued addition by carbon dioxide an organic Phosphonatsäure connection is admitted. Carbon dioxide is supplied up to the complete Carbonatisation. After filtration and drying process of the product one receives rough, plate-like calcium carbonate particles with a diameter of 1-3  $\mu\text{m}$  and a thickness from 0,1-0,2  $\mu\text{m}$ . Apart from this comparatively large grain size one receives however no product, which is sufficient that for managing described requirements for refinement..

▲ top

[0007] The remarks in these documents do not arrange the knowledge for the production of sturdy, plate-like, purify-hasty, calcitischen calcium carbonate, in particular with a granulometrischen factor smaller for 1 and a middle particle diameter smaller 1.5  $\mu\text{m}$ . After the current state of the art, still no procedure for the production of fine, calcitischen calcium carbonate with plate-like structure and a middle particle diameter smaller 1  $\mu\text{m}$  is in industrial yardstick established.

[0008] The task of the invention consists thus of it, purify-hasty, plate-like, offering pleasure width units calcium carbonate with calcitischer structure of the kind initially specified. A further task of the available invention is it to present production methods in order to manufacture this calcium carbonate.

[0009] This task is solved concerning the procedure according to invention by the fact that calcium hydroxide in aqueous suspension under introducing  $\text{CO}_2$  and an energy entry is converted from approximately 25 to 20 < kW/m > 3 of the suspension to basic calcium carbonate that consisting in the suspension as surface-active materials one or more additives of the group of organically substituted Phosphonaten, Polycarboxylaten or doublehydrophilic block copolymers, with approximately 0.5 to 5 thread.- % related to the calcium carbonate under agitating to be distributed that additionally after the addition surface-active materials the further  $\text{CO}_2$  is introduced comparatively slowly into the suspension and that in such a way formed calcitische calcium carbonate is filtered off.

[0010] With the procedure according to invention thus first a Carbonisierung of an aqueous calcium hydroxide suspension with carbon dioxide is made. In this first phase becomes basic calcium carbonate pleases. In a second phase afterwards or at a later time the received suspension is recarbonisiert slowly, D.h. stabilized, basic calcium carbonate is converted in presence from different surface-active additives to stable, purify-hasty Calcit. As is down more near described, it is alternatively also possible, a comparable product by drying the stabilized to receive basic calcium

carbonate under controlled conditions.

[0011] Regarding the quality desired, plate-like training, certain granulometrischer factor and certain middle particle diameter, are thus reached particularly favorable values, if one accomplishes the conversion of the calcium hydroxide after another characteristic of the invention to basic calcium carbonate at a temperature of  $\approx 15$  DEG C. Same applies, if the conversion of the calcium hydroxide to basic calcium carbonate at a temperature of approximately 15 - 20 DEG C under additive of calcium complex formation, i.e. polyphosphates, Phosphonaten, hydroxy acids, Saccharose or Glutamate, with approximately 0.01 to 1 thread.- one accomplishes % related to the CaO content of the calcium hydroxide suspension.

[0012] A particularly preferred execution form of the procedure according to invention consists of the fact that the addressed comparatively slow addition is managed by further CO<sub>2</sub> in the form that the pH value of the suspension at the beginning of the aeration with the further CO<sub>2</sub> with a value of  $\approx 0.04$  pH units/min is lowered.

[0013] With one to that managing described similar procedures receives one likewise calcitisches calcium carbonate, if without comparatively slow introducing of CO<sub>2</sub> into the suspension and is filtered off and dried in place of these process steps the formed basic does equal calcium carbonate. Also this product is characterised by its plate-like Habitus and the granulometrischen factor desired as well as its middle particle diameter. The drying process of the filtered off calcium carbonate preferably takes place in accordance with the invention with approximately 150 DEG C in H<sub>2</sub>O-gesättigter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.

[0014] Generally it can be implemented for the procedure of the available invention that the präzipitierten calcium carbonate particles with grain size and characteristics, which differ from well-known products are manufactured by addition of CO<sub>2</sub> into an aqueous suspension from basic calcium carbonate (BCC) as preliminary stage product under defined conditions.

[0015] As above called, the basic calcium carbonate can be manufactured by means of different, well-known procedures. BCC is preferred, a diameter to approx. 3  $\mu$ m and a grain thickness to approx. 0,5  $\mu$ m exhibits, in partial Carbonatisation of the calcium hydroxide suspension in the temperature range from 0 to 20 DEG C, preferably 10 to 15 DEG C, manufactured. CO<sub>2</sub> is preferably proportioned into an aqueous calcium hydroxide suspension with flow velocity controlled by 0,06 to  $< 0.40 >$  DM<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/h/g CaO, to 60 - 70% of the calcium hydroxide of the lime milk with the CO<sub>2</sub> to have reacted. , On the precipitation conditions (CO<sub>2</sub>-Menge, temperature) of the lime milk, different approx.-complexing agents and other chemical compounds (z become dependent.B. Sodium polyphosphate) in a concentration from 0,01 to 1 thread.- % related to the CaO content, admitted. The concentration of the calcium hydroxide suspension moves here within the range of converted 30 to 150g CaO/dm<sup>3</sup>  $< 3 >$ , preferably 40 to 70 g CaO/dm<sup>3</sup>  $< 3 >$ . The Carbonatisation becomes with pure CO<sub>2</sub>-Gas or a gas mixture, which does not contain other gases reacting with calcium hydroxide under CO<sub>2</sub> (z.B. Air or nitrogen), accomplished. The gas mixtures contain thereby more as 10%, preferably more of than 20% CO<sub>2</sub>. The heat of reaction becomes at the beginning of the process and/or. during the amorphous BCC education exhausted.

[0016] The end of the BCC Bildungsperiode is characterised by abrupt sinking of the conductivity, which is larger than 0.5 ms/cm/min. In this moment the Carbonatisation is broken off in accordance with the invention and the received, basic calcium carbonate by means of surface-active additives, i.e. organically substituted Phosphonate, Polycarboxylate, or doublehydrophilic block copolymers, stabilized. These become with a portion from approximately 0.5 to 5 thread.- %, in particular about 1-2 thread.- %, related to the CaCO<sub>3</sub>-Gehalt of the calcium hydroxide suspension, admitted. Infrage come z.B. Aminotri (phosphonic acidphosphonic acid phosphonic acid), 1-Hydroxyethylen (1,1-diphosphonsäure), Ethylendiamin tetra (phosphonic acidphosphonic acid phosphonic acid), Hexamethylen-diamin tetra (phosphonic acidphosphonic acid phosphonic acid), Diethylentriamin penta (phosphonic acidphosphonic acid phosphonic acid), etc., as well as their soluble salts. These connections are well-known as multi-functional attachment means for metal ions and Steininhibitoren. In place of an organic Phosphonates also different low-molecular Homopolymere of the acrylic acid (molecular weight of 1000 - 10000) can and/or. their appropriate Salzformen, exactly the same as other connections of similar effect, to be used.

[0017] The presence of organically substituted Phosphonaten plays a very important role in the Recarbonisationsprozess. In the presence of Polyphosphonaten basic calcium carbonate in the suspension proves during the Recarbonisationsprozesses (exceptionally) very resistantly against the deformation of the crystals. That was attributed to the firm adjustment of the crystals by adsorption of the large Phosphonat molecules. So such crystals can during the installation of CO<sub>3</sub>-Gruppen into the crystal lattice, without a change of the Kristallhabitus, into which change calcitische form. A precipitation within the range under 1 thread.- % Polyphosphonat, related to the CaCO<sub>3</sub>-Produkt, leads to a bimodalen particle size distribution, characterized by large uneven agglomerates and extended particles, which develop during the precipitation. If no additives are present in the suspension, the particles with prismatischer crystalline form develop.

[0018] Detailed investigations of the operational sequence resulted in that it with the variation of the drop conditions, like z.B. , Is possible for gas flow rate or in particular system hydrodynamics, the products with different middle particle sizes (middle particle diameter of approx. 0,5 - to manufacture 1.5  $\mu$ m). It was observed that during higher drive power a product with finer grain size is won. That marks a strong influence of the achievement entry on the gas absorption process, with which it can particularly important be attained between the dispersed gas and the liquid as high a mass transfer as possible. The brought in energy causes the desired division of gas bubbles in the form of laminar and turbulent shearing stresses. Thus the diameters of the produced gas bubbles become, D.h. the specific phase boundary surface, as well as the turbulent liquid film coefficient, affect. Large blisters rise by the lime milk without substantial contribution to the mass transfer to carry out, rapidly to the liquid surface; Small blisters with large retention time become impoverished at gas which can be reacted, so that the parliamentary group at medium sized blisters substantially improve the mass transfer. With increasing achievement entry the blister diameter decreases, with which the absorption rate is determined ever more clearly by the mass transfer phenomenon. That can to high local supersaturations and/or. to high germ formation rate, D.h. to the products with finer grain size, lead. With an achievement entry by 25kW/m<sup>3</sup>  $< >$  a product with grain size is won according to invention around 0,7  $\mu$ m.

[0019] Further the detailed investigations of the operational sequence resulted in that by the controlled, slow Recarbonatisation of the suspension specified above, and/or. when disintegrating the basic calcium carbonate, which remains plate-like crystalline form. With the fact it is necessary that at the beginning of the aeration the pH value does not drop any more than 0.04 pH units/min. If the pH value drops with the Begasen more than 0.04 pH units/min, no plate-like, calcitisches calcium carbonate is produced. For adherence to the pH value there are different methods. For example the supply of the CO<sub>2</sub> with a gas flow of 0,01 - 0.5 DM< 3> /h/g CaO, desirably of 0,01 to 0.1 DM< 3> /h/g CaO with variation of the number of revolutions of the agitator. This variables are not critical and can be adjusted empirically.

[0020] In accordance with the invention the second phase of the procedure (Recarbonatisation of the stabilized BCC suspension) can be accomplished following or at another time. The Carbonatisation of BCC is accomplished until the conversion mixture is carbonatisiert to plate-like Calcit quantitatively. It is recommendable to terminate this process in the pH range from 7 to 8.

[0021] The invention also plans that a comparable product can be manufactured by drying the stabilized BCC under controlled conditions (air humidity in a CO<sub>2</sub>-Atmosphäre increased).

[0022] According to invention won the plate-like calcium carbonate can due to its condition without temporal restrictions, in particular during the paper trade, in the plastic industry, in the paper line, for emulsion paints etc., to be used. Due to the higher white one and the better gloss, good smoothness and capillarity of the produced surface, the employment of the product is z.B. within the Inc. jet paper range of special advantage.

[0023] All calcium carbonates, mentioned and described in the following examples, became from lime of shepherd lime (work cock places, DE) please. All precipitations were accomplished in 10, 100 or 200< DM> the 3 yardstick.

[0024] The granulometrische factor is a parameter, which makes the determination for the Teilchengrößenverteilung possible of a collective of particles. A low granulometrischer factor means that the collective of particles consists of important quantities particles, whose diameter corresponds to the middle particle diameter.

[0025] In order to calculate the granulometrischen factor of a collective from particles to, first a particle size distribution regulation becomes z.B. by means of a sedimentation analysis made and graphically represented, whereby on the x-axis of the equivalent diameters, on the Y-axis the portion of particles in mass % is laid on. The refinement characteristics d80% and d20% were read off from the received passage distribution total curves and the granulometrische factor by means of the following formula was calculated:  $F = 2 \cdot d80\% - d20\%$  whereby d80% = particle diameters in mu m with 80 mass %, d20% = particle diameters in over with 20 mass %.

[0026] The invention is more near described in the following on the basis three examples as well as associated figures. Show: Fig. 1 a scanning electron microscopic admission (rem admission) of the plate-like product, manufactured after example 1; Fig. 2 the particle size distribution of the plate-like product after example 1; Fig. 3 a Roentgen diffraction admission of the plate-like product after example 1; Fig. 4 a rem admission of the plate-like product after example 2 and Fig. 5 the particle size distribution of the plate-like product after example 2.

#### Example 1:

[0027] Into a hydrated lime suspension with a concentration of 68 g CaO/dm< 3> is introduced at an output temperature by 15 DEG C a CO<sub>2</sub>-Luftgemisch with 20% CO<sub>2</sub>, whereby 0.3% sodium polyphosphate, related to CaCO<sub>3</sub>, is added to the suspension. The gas flow amounts to 0.35 DM< 3> CO<sub>2</sub>/h/g CaO and the specific achievement entry over agitating equipment amounts to 25 kW/m< 3>. The heat of reaction is exhausted during the amorphous BCC education (at the beginning of the process). The reaction to the plate-like, basic calcium carbonate is final, if the conductivity of the suspension drops more than 0.5 ms/cm/min. The time the suspension 1.3 thread become.- % Ethylendiamin tetra (phosphonic acidphosphonic acid phosphonic acid), related to the CaCO<sub>3</sub>, added and agitated. In such a way developing suspension becomes by changed

[0028] Gassing conditions recarbonatisiert, whereby gassing is led in such a way now that at the beginning of the aeration the pH value does not drop any more than 0.04 pH units/min. 0.06 DM< 3> CO<sub>2</sub>/h/gCaO are introduced under easy agitating. The reaction to the plate-like Calcit is final, if the conversion mixture is carbonatisiert quantitatively to plate-like Calcit, whereby the pH value lies between 7 to 8. The plate-like material is filtered, dried with 105 DEG C and husbands. The product consists of loosely agglomerierten plate-like particles with a diameter of 1,2 mu m and a thickness of the grain of 0,1 mu M. It has predominantly calcitische crystal structure with only slight traces at Vaterit, certainly with a Diffractometer CubiX XRD of the company Philips, NL and a specific surface of 13 m< 2> /g, certainly with the praying method with equipment Gemini of the companies Micromeritics. Fig. 1 shows the rem admission (Zeiss, DSM 962, DE), Fig. 2 the particle size distribution (Sedigraph 5100) and Fig. 3 a Diffraktogramm of the product. The granulometrische factor, determines according to managing formula using the Fig. 2 taken values, 0,76 amounts to.

#### Example 2:

[0029] Here into a hydrated lime suspension with a concentration of 68g CaO/dm< 3> a CO<sub>2</sub>-Luftgemisch with 20% CO<sub>2</sub>, as in example 1 described, one introduces, whereby the gas flow amounts to 0.24< DM> 3 CO<sub>2</sub>/h/g CaO and the specific achievement entry 200< kW/m> 3. The Recarbonatisation is accomplished with 0,02< DM> 3 CO<sub>2</sub>/h/g CaO, as in the example described 1. In all other respects as in the example 1 will proceed. The product consists of particle with calcitischer crystal structure of a diameter of 0,6 mu m and a thickness of 0,1 mu M. The specific surface amounts to 20 m< 2> /g. Fig. the rem admission and Fig gives 4. 5 the particle size distribution of the product again. The granulometrische factor amounts to 0,71.

#### Example 3:

[0030] A calcium carbonate powder with Calcitstruktur and plate-like Habitus is manufactured, as in the example described 1. After the addition of 1,3 thread.- % Ethylendiamin tetra (phosphonic acidphosphonic acid phosphonic acid), related to CaCO<sub>3</sub>, the basic calcium carbonate is afterwards filtered and dried with 150 DEG in H<sub>2</sub>O of satisfied CO<sub>2</sub>-

Atmosphäre. The resulting final product is comparable with the product described in the example 1. This applies also concerning the representation in the Fig. 1 to 3.



## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Procedure for manufacturing sturdy plate-like calcitischen calcium carbonate with a granulometrischen factor from approximately 0.5 to 1 and a middle particle diameter from approximately 0.5 to 1.5  $\mu\text{m}$ , with the following steps: Calcium hydroxide in aqueous suspension becomes under Introduce from  $\text{CO}_2$  and an energy entry converted from approximately 25 to 200  $\text{kJ/m}^3$  to basic calcium carbonate, in the suspension one or more additives of the group become consisting of organic substituted Phosphonaten, Polycarboxylaten or doublehydrophilic block copolymers with approximately 0.5 to 5 thread as surface-active materials.- % related to the calcium carbonate under agitating distributes, additionally to the addition of the surface-active materials further  $\text{CO}_2$  is introduced comparatively slowly into the suspension and in such a way formed calcitische calcium carbonate is filtered off.
2. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the conversion of the calcium hydroxide is accomplished to basic calcium carbonate at a temperature  $\geq 15^\circ\text{C}$ .
3. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the conversion of the calcium hydroxide to basic calcium carbonate at a temperature of approximately  $15 - 20^\circ\text{C}$  under additive of calcium complex formation, i.e. polyphosphates, Phosphonaten, hydroxy acids, Saccharose or Glutamate, with approximately 0.01 to 1 thread.- one accomplishes % related to  $\text{CaO}$  content of the calcium hydroxide suspension.
4. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that the pH value of the suspension at the beginning of the slow  $\text{CO}_2$ -Begasung with a value of  $\geq 0.04$  pH units/min is lowered.
5. Sturdy plate-like calcitischen calcium carbonate with a granulometrischen factor manufactured from approximately 0.5 to 1 and a middle particle diameter from approximately 0.5 to 1.5  $\mu\text{m}$ , after at least one of the previous requirements.
6. Sturdy plate-like calcitischen calcium carbonate with a granulometrischen factor from approximately 0.5 to 1 and a middle particle diameter from approximately 0.5 to 1.5  $\mu\text{m}$ .
7. Procedure for manufacturing sturdy plate-like calcitartigem calcium carbonate with a granulometrischen factor from approximately 0.5 to 1 and a middle particle diameter from approximately 0.5 to 1.5  $\mu\text{m}$ , with the following steps: Calcium hydroxide in aqueous suspension becomes under Introduce from  $\text{CO}_2$  and an energy entry converted from approximately 25 to 200  $\text{kJ/m}^3$  of the suspension to basic calcium carbonate, in the suspension one or more additives of the group become consisting of organically substituted Phosphonaten, Polycarboxylaten or doublehydrophilic block copolymers, with approximately 0.5 to 5 thread as surface-active materials.- % related to the calcium carbonate under agitating distributes, the formed basic calcium carbonate is filtered off and dried with approximately  $150^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  of satisfied  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre.
8. Sturdy plate-like calcitartiges calcium carbonate with a granulometrischen factor manufactured from approximately 0.5 to 1 and a middle particle diameter from approximately 0.5 to 1  $\mu\text{m}$ , according to requirement 7
- ▲ top 9. Sturdy plate-like calcitartiges calcium carbonate with a granulometrischen factor from approximately 0.5 to 1 and a middle particle diameter from approximately 0.5 to 1.5  $\mu\text{m}$ .
10. Use of the calcium carbonate in accordance with the requirements 5, 6, 8 and 9 as filler or pigment in plastics, paper, colors, in particular emulsion paints, and Kosmetika.



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
07.11.2001 Patentblatt 2001/45

(51) Int Cl.7: C01F 11/18

(21) Anmeldenummer: 00108224.7

(22) Anmeldetag: 14.04.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder: Vucak, Dr. Marijan  
65624 Altendiez (DE)

(74) Vertreter: Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing.  
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR  
J.-F.-Kennedy-Strasse 4  
65189 Wiesbaden (DE)

(71) Anmelder: SCHAEFER KALK  
D-65582 Diez (DE)

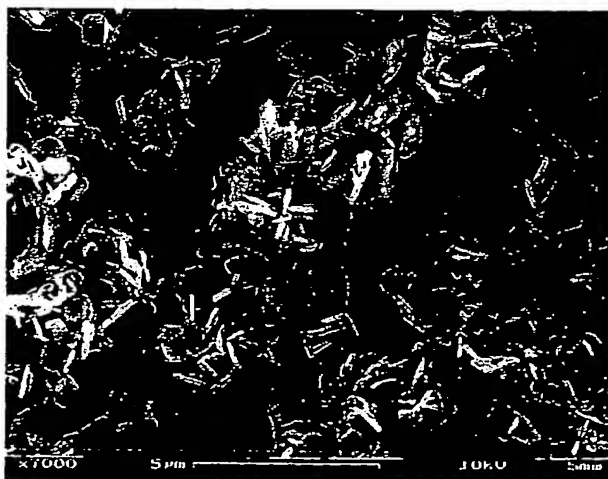
(54) **Stabiles, plättchenförmiges, calcitisches Calciumcarbonat, Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung**

(57) Es wird ein Verfahren zum Herstellen von stabilem, plättchenförmigem, calcitischem Calciumcarbonat beschrieben, das einen granulometrischen Faktor von etwa 0,5 bis 1 und einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,5 bis 1,5  $\mu\text{m}$  aufweist. Hierbei wird Calciumhydroxid in wässriger Suspension unter Einleitung von  $\text{CO}_2$  und einem Energieeintrag von etwa 25 bis 200  $\text{kW/m}^3$  zu basischem Calciumcarbonat umgesetzt. In der Suspension werden als oberflächenaktive Stoffe ein oder mehrere Additive der Gruppe bestehend aus organisch substituierten Phosphonaten, Polycarboxylaten oder doppel-hydrophilen Blockcopolymeren unter Rühren verteilt. Zusätzlich zur Zugabe dieser oberflächenaktiven Stoffe wird weiteres  $\text{CO}_2$  vergleichs-

weise langsam in die Suspension eingeleitet und dann das so gebildete calcitische Calciumcarbonat filtriert. In Abänderung dieser Vorgehensweise kann das im ersten Verfahren schrittgebildete basische Calciumcarbonat bereits abfiltriert und getrocknet werden.

Das erfindungsgemäß gewonnene plättchenförmige Calciumcarbonat kann aufgrund seiner Beschaffenheit ohne zeitliche Einschränkungen insbesondere bei der Papierherstellung, in der Kunststoffindustrie, für Dispersionsfarben etc. verwendet werden. Aufgrund der höheren Weiße und des besseren Glanzes gegenüber herkömmlichen Produkten, der guten Glätte und der Kapillarität der erzeugten Oberfläche ist der Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Calciumcarbonate z.B. im Ink-Jet-Papierbereich von besonderem Vorteil.

**Fig. 1:**



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von stabilem, plättchenförmigem, calcitischem Calciumcarbonat mit einem granulometrischen Faktor von etwa 0,5 bis 1 und einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 0,5 bis 1,5 µm, auf danach hergestelltes Calciumcarbonat sowie auf dessen Verwendung.

[0002] Calciumcarbonat wird industriell durch Mahlung von natürlichem Kalkstein oder vorwiegend durch Umsetzung einer wässrigen Calciumhydroxid-Suspension mit einem Kohlendioxid enthaltenden Gas hergestellt. Die Morphologie des natürlichen Calciumcarbonats ist unregelmäßig, und die Partikelgrößenverteilung liegt im Bereich von unter einem bis hundertfünfzig Mikrometer. Gefälltes Calciumcarbonat wird, abhängig von den Herstellungsbedingungen, wie z.B. Konzentration der Calciumhydroxid-Suspension, Temperatur, Art und Weise der Reaktion, Anwesenheit von Additiven etc., mit unterschiedlichem Habitus (Rhomböeder, Skalenöeder, Prismen, Säulen und Kugeln) und Partikelgröße (von 0,02 bis mehrere Mikrometer) angeboten.

[0003] Calciumcarbonat findet Anwendung bei der Herstellung von Papier, Dispersionsfarben, Kosmetika etc. Es wird als Füllstoff oder Pigment eingesetzt. Der Verbrauch an solchen Füllstoffen und Streichpigmenten wächst ständig in Europa. In den letzten Jahren hat der Einsatz von gefälltem Calciumcarbonat als kostengünstigeres Streichpigment im Vergleich zu Kaolin oder calciniertem Kaolin in vielen Fällen neue Möglichkeiten zur Erzielung hoher Strichqualitäten erbracht. Darüber hinaus haben die ultrafeinen und calcinierten Kaoline, deren Mehrheit der Partikel unter 1 µm liegt, eine weite Verbreitung als Füllstoffe für Farben und Lacke gefunden. Wegen der extrem feinen Partikel und ihrer plättchenförmigen Struktur erhöhen solche Substanzen die Deckfähigkeit und ermöglichen hohe Glanzgrade der Farben.

[0004] Für derartige Einsatzzwecke ist es daher bei der Herstellung von Calciumcarbonat besonders von Interesse, die plättchenförmige Struktur und Partikelfeinheit der obengenannten Kaoline zu erreichen.

[0005] Nach der Lehre der EP-Patentschrift 429 707 wird basisches Calciumcarbonat dadurch hergestellt, daß man eine wässrige Calciumhydroxid-Suspension durch Zugabe von CO<sub>2</sub> carbonatisiert, hierbei definierte Temperaturen der Suspension im Bereich von 2 bis 50°C einhält, und dann die Carbonatisierung bei einem Calcium-Carbonat-Molverhältnis von 3:2 oder 6:5 beendet. Dieses bekannte Verfahren kann unter zusätzlicher Verwendung eines Impfmateri als und von Phosphorsäure-Verbindungen angewendet werden, um plättchenförmigen Calcit zu gewinnen. Das nach diesem Verfahren hergestellte, plättchenförmige Calciumcarbonat weist keine hinreichend plättchenförmige Kristallform auf, wie man den jeweiligen elektromikroskopischen Aufnahmen und anderen Angaben in der Patentschrift entnehmen

men kann.

[0006] Aus JP-Patentschrift 2 184 519 ist ein Verfahren bekannt, bei dem in eine Calciumhydroxid-Suspension mit bestimmter Konzentration Kohlendioxid mit festgesetzter Durchflußgeschwindigkeit eingeleitet wird, wobei nach zehnminütiger Reaktion unter fortgesetzter Zugabe von Kohlendioxid eine organische Phosphonsäure-Verbindung zugegeben wird. Kohlendioxid wird bis zur vollständigen Carbonatisation zugeführt.

[0007] Nach Filtrierung und Trocknung des Produkts erhält man grobe, plättchenförmige Calciumcarbonat-Partikel mit einem Durchmesser von 1-3 µm und einer Dicke von 0,1-0,2 µm. Neben dieser vergleichsweise großen Korngröße erhält man jedoch kein Produkt, das den vorstehend geschilderten Feinheitsansprüchen genügt.

[0007] Die Ausführungen in diesen Dokumenten vermitteln nicht das Wissen für die Herstellung von stabilem, plättchenförmigem, feinteiligem, calcitischem Calciumcarbonat, insbesondere mit einem granulometrischen Faktor kleiner 1 und einem mittleren Partikeldurchmesser kleiner 1,5 µm. Nach dem jetzigen Stand der Technik, ist noch kein Verfahren für die Herstellung von feinem, calcitischem Calciumcarbonat mit plättchenförmiger Struktur und einem mittleren Partikeldurchmesser kleiner 1 µm in großtechnischem Maßstab etabliert.

[0008] Die Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, feinteiliges, plättchenförmiges, gefälltes Calciumcarbonat mit calcitischer Struktur der eingangs genannten Art anzubieten. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Produktionsmethoden vorzustellen, um dieses Calciumcarbonat herzustellen.

[0009] Diese Aufgabe ist bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gelöst, daß Calciumhydroxid in wässriger Suspension unter Einleiten von CO<sub>2</sub> und einem Energieeintrag von etwa 25 bis 20 kW/m<sup>3</sup> der Suspension zu basischem Calciumcarbonat umgesetzt wird, daß in der Suspension als oberflächenaktive Stoffe ein oder mehrere Additive der Gruppe bestehend aus organisch substituierten Phosphonaten, Polycarboxylaten oder doppel-hydrophilen Blockcopolymeren, mit etwa 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Calciumcarbonat unter Rühren verteilt werden, daß zusätzlich nach der Zugabe der oberflächenaktiven Stoffen weiteres CO<sub>2</sub> vergleichsweise langsam in die Suspension eingeleitet wird und daß das so gebildete calcitische Calciumcarbonat abfiltriert wird.

[0010] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit zunächst eine Carbonisierung einer wässrigen Calciumhydroxid-Suspension mit Kohlendioxid vorgenommen. In dieser ersten Phase wird basisches Calciumcarbonat gefällt. In einer zweiten Phase wird anschließend oder zu einem späteren Zeitpunkt die erhaltene Suspension langsam recarbonisiert, d.h. stabilisiertes, basisches Calciumcarbonat wird in Anwesenheit von verschiedenen oberflächenaktiven Additiven zu stabilem, feinteiligem Calcit umgesetzt. Wie unten näher erläutert wird, ist es alternativ auch möglich, ein ver-



gleichbares Produkt durch Trocknen des stabilisierten, basischen Calciumcarbonats unter kontrollierten Bedingungen zu erhalten.

[0011] Hinsichtlich der angestrebten Qualität, also plättchenförmige Ausbildung, bestimmter granulometrischer Faktor und bestimmter mittlerer Partikeldurchmesser, werden besonders günstige Werte erreicht, wenn man nach einem anderen Merkmal der Erfindung die Umsetzung des Calciumhydroxids zu basischem Calciumcarbonat bei einer Temperatur von  $\leq 15^{\circ}\text{C}$  durchführt. Gleiches gilt, wenn die Umsetzung des Calciumhydroxids zu basischem Calciumcarbonat bei einer Temperatur von etwa  $15 - 20^{\circ}\text{C}$  unter Zusatz von Calcium-Komplexbildung, nämlich Polyphosphaten, Phosphonaten, Hydroxycarbonsäuren, Saccharose oder Glutamate, mit etwa 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf den CaO-Gehalt der Calciumhydroxid-Suspension durchgeführt wird.

[0012] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die angesprochene vergleichsweise langsame Zugabe von weiterem  $\text{CO}_2$  in der Form bewerkstelligt wird, daß der pH-Wert der Suspension am Anfang der Begasung mit dem weiteren  $\text{CO}_2$  mit einem Wert von  $\leq 0,04$  pH-Einheiten/min abgesenkt wird.

[0013] Mit einem dem vorstehend beschriebenen ähnlichen Verfahren erhält man ebenfalls calcitisches Calciumcarbonat, wenn auf das vergleichsweise langsame Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die Suspension verzichtet und anstelle dieser Verfahrensschritte das gebildete basische Calciumcarbonat gleich abfiltriert und getrocknet wird. Auch dieses Produkt zeichnet sich durch seinen plättchenförmigen Habitus und den angestrebten granulometrischen Faktor sowie seinen mittleren Partikeldurchmesser aus. Die Trocknung des abfiltrierten Calciumcarbonats erfolgt gemäß der Erfindung vorzugsweise bei etwa  $150^{\circ}\text{C}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre.

[0014] Generell kann zum Verfahren der vorliegenden Erfindung ausgeführt werden, daß die präzipitierten Calciumcarbonat-Partikel mit Korngrößen und Eigenschaften, die sich von bisher bekannten Produkten unterscheiden, durch Zugabe von  $\text{CO}_2$  in eine wässrige Suspension aus basischem Calciumcarbonat (BCC) als Vorstufen-Produkt unter definierten Bedingungen hergestellt werden.

[0015] Wie oben genannt, kann das basische Calciumcarbonat mittels verschiedener, bekannter Verfahren hergestellt werden. Bevorzugt wird BCC, das einen Durchmesser bis ca.  $3\text{ }\mu\text{m}$  und eine Korndicke bis ca.  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  aufweist, durch partielle Carbonatisierung der Calciumhydroxid-Suspension im Temperaturbereich von  $0$  bis  $20^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $10$  bis  $15^{\circ}\text{C}$ , hergestellt.  $\text{CO}_2$  wird vorzugsweise in eine wässrige Calciumhydroxid-Suspension mit Durchflußgeschwindigkeit von  $0,06$  bis  $0,40\text{ dm}^3\text{CO}_2/\text{h/g CaO}$  kontrolliert dosiert, bis  $60 - 70\%$  des Calciumhydroxids der Kalkmilch mit dem  $\text{CO}_2$  reagiert haben. Es werden, abhängig von den Fällungs-

bedingungen ( $\text{CO}_2$ -Menge, Temperatur) der Kalkmilch, verschiedene Ca-Complexbildner und andere chemische Verbindungen (z.B. Natriumpolyphosphat) in einer Konzentration von  $0,01$  bis  $1$  Gew.-% bezogen auf den CaO-Gehalt, zugegeben. Die Konzentration der Calciumhydroxid-Suspension bewegt sich hierbei im Bereich von umgerechnet  $30$  bis  $150\text{ g CaO/dm}^3$ , vorzugsweise  $40$  bis  $70\text{ g CaO/dm}^3$ . Die Carbonatisierung wird mit reinem  $\text{CO}_2$ -Gas oder einem Gasgemisch, das unter  $\text{CO}_2$  keine anderen mit Calciumhydroxid reagierenden Gase enthält (z.B. Luft oder Stickstoff), durchgeführt. Die Gasgemische enthalten dabei mehr als  $10\%$ , vorzugsweise mehr als  $20\%$   $\text{CO}_2$ . Die Reaktionswärme wird am Anfang des Prozesses bzw. während der amorphen BCC-Bildung abgeführt.

[0016] Das Ende der BCC-Bildungsperiode zeichnet sich durch ein abruptes Sinken der Leitfähigkeit aus, die größer als  $0,5\text{ mS/cm/min}$  ist. In diesem Moment wird die Carbonatisierung gemäß der Erfindung abgebrochen und das erhaltene, basische Calciumcarbonat mittels oberflächenaktiver Additive, nämlich organisch substituierte Phosphonate, Polycarboxylate, oder doppelhydrophile Blockcopolymere, stabilisiert. Diese werden mit einem Anteil von etwa  $0,5$  bis  $5$  Gew.-%, insbesondere etwa  $1-2$  Gew.-%, bezogen auf den  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt der Calciumhydroxid-Suspension, zugegeben. Infrage kommen z.B. Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethylen-(1,1-diphosphonsäure), Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure), Hexamethylen-diamin-tetra-(methylenphosphonsäure), Diethylen-triamin-penta-(methylenphosphonsäure), etc., sowie deren lösliche Salze. Diese Verbindungen sind als multifunktionelle Sequestriermittel für Metallionen und Steininhibitoren bekannt. Anstelle eines organischen Phosphonates können auch verschiedene niedermolekulare Homopolymere der Acrylsäure (Molekulargewicht von  $1000 - 10000$ ) bzw. deren entsprechenden Salzformen, genauso wie andere Verbindungen ähnlicher Wirkung, eingesetzt werden.

[0017] Die Anwesenheit von organisch substituierten Phosphonaten spielt eine sehr wichtige Rolle in dem Recarbonatisierungsprozeß. In der Anwesenheit von Polyphosphonaten erweist sich basisches Calciumcarbonat in der Suspension während des Recarbonisationsprozesses (ausnahmsweise) sehr widerstandsfähig gegen die Deformierung der Kristalle. Das wurde der festen Fixierung der Kristalle durch Adsorption der großen Phosphonat-Moleküle zugeschrieben. So können solche Kristalle während des Einbaus von  $\text{CO}_3$ -Gruppen in das Kristallgitter, ohne eine Änderung des Kristallhabitus, in die calcitische Form übergehen. Eine Fällung im Bereich unter  $1$  Gew.-% Polyphosphonat, bezogen auf das  $\text{CaCO}_3$ -Produkt, führt zu einer bimodalen Partikelgrößenverteilung, gekennzeichnet durch große ungleichmäßige Agglomerate und verlängerte Partikel, die während der Fällung entstehen. Wenn keine Additive in der Suspension vorhanden sind, entstehen die Partikel mit prismatischer Kristallform.

**[0018]** Eingehende Untersuchungen des Verfahrensablaufs haben ergeben, daß es mit der Variation der Fällbedingungen, wie z.B. Gas-Durchflußmenge oder insbesondere System-Hydrodynamik, möglich ist, die Produkte mit verschiedenen mittleren Partikelgrößen (mittlerer Partikeldurchmesser von ca. 0,5 - 1,5 µm) herzustellen. Es wurde beobachtet, daß bei höherer Antriebsleistung ein Produkt mit feineren Korngrößen gewonnen wird. Das kennzeichnet einen starken Einfluß des Leistungseintrages auf den Gasabsorptionsprozeß, bei dem es besonders wichtig ist, zwischen dem dispergierten Gas und der Flüssigkeit einen möglichst hohen Stoffübergang zu erreichen. Die eingebrachte Energie bewirkt in Form von laminaren und turbulenten Scherkräften die erwünschte Zerteilung von Gasblasen. So werden die Durchmesser der erzeugten Gasblasen, d. h. die spezifische Phasengrenzfläche, sowie der turbulente Flüssigfilmkoeffizient, beeinflusst. Großblasen steigen durch die Kalkmilch ohne wesentlichen Beitrag zum Stoffübergang zu leisten, rasch zur Flüssigkeitsoberfläche; Kleinblasen mit großer Verweilzeit verarmen an zu reagierendem Gas, so daß die Fraktion an mittelgroßen Blasen den Stoffübergang wesentlich verbessern. Mit zunehmendem Leistungseintrag nimmt der Blasendurchmesser ab, womit die Absorptionsrate immer deutlicher von dem Stoffübergangsphänomen bestimmt wird. Das kann zu hohen lokalen Übersättigungen bzw. zu hoher Keimbildungsrate, d.h. zu den Produkten mit feineren Korngrößen, führen. Erfindungsgemäß wird bei einem Leistungseintrag von 25kW/m<sup>3</sup> ein Produkt mit Korngröße um 0,7 µm gewonnen.

**[0019]** Weiterhin haben die eingehenden Untersuchungen des Verfahrensablaufs ergeben, daß durch die kontrollierte, langsame Recarbonatisierung der oben genannten Suspension, bzw. beim Zerfallen des basischen Calciumcarbonats, die plättchenförmige Kristallform erhalten bleibt. Dabei ist es notwendig, daß am Anfang der Begasung der pH-Wert nicht mehr als 0,04 pH-Einheiten/min abfällt. Wenn der pH-Wert beim Begasen mehr als 0,04 pH-Einheiten/min abfällt, wird kein plättchenförmiges, calcitisches Calciumcarbonat erzeugt. Zur Einhaltung des pH-Werts gibt es verschiedene Methoden. Zum Beispiel die Zuführung des CO<sub>2</sub> mit einem Gasdurchfluß von 0,01 - 0,5 dm<sup>3</sup>/h/g CaO, wünschenswert von 0,01 bis 0,1 dm<sup>3</sup>/h/g CaO mit Variation der Drehzahl des Rührers. Diese Variablen sind nicht kritisch und können empirisch eingestellt werden.

**[0020]** Gemäß der Erfindung kann die zweite Phase des Verfahrens (Recarbonatisierung der stabilisierten BCC-Suspension) anschließend oder zu einem anderen Zeitpunkt durchgeführt werden. Die Carbonatisierung von BCC wird solange durchgeführt, bis das Umsetzungsgemisch quantitativ zu plättchenförmigem Calcit carbonatisiert ist. Es ist empfehlenswert, diesen Prozeß im pH-Bereich von 7 bis 8 zu beenden.

**[0021]** Die Erfindung sieht auch vor, daß ein vergleichbares Produkt durch Trocknen des stabilisierten BCC unter kontrollierten Bedingungen (erhöhte Luft-

feuchtigkeit in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre) hergestellt werden kann.

**[0022]** Das erfindungsgemäß gewonnene plättchenförmige Calciumcarbonat kann aufgrund seiner Beschaffenheit ohne zeitliche Einschränkungen, insbesondere bei der Papierherstellung, in der Kunststoffindustrie, im Papierstrich, für Dispersionsfarben etc., verwendet werden. Aufgrund der höheren Weiße und des besseren Glanzes, der guten Glätte und Kapillarität der erzeugten Oberfläche, ist der Einsatz des Produkts z.B. im Ink-Jet-Papierbereich von besonderem Vorteil.

**[0023]** Alle Calciumcarbonate, erwähnt und beschrieben in den nachfolgenden Beispielen, wurden aus Kalk von Schaefer Kalk (Werk Hahnstätten, DE) gefällt. Alle Fällungen wurden im 10, 100 oder 200 dm<sup>3</sup> Maßstab durchgeführt.

**[0024]** Der granulometrische Faktor ist ein Parameter, der die Ermittlung der Teilchengrößenverteilung eines Kollektivs von Partikeln ermöglicht. Ein niedriger granulometrischer Faktor besagt, daß das Kollektiv von Partikeln aus bedeutenden Mengen der Partikeln, deren Durchmesser dem mittleren Partikeldurchmesser entspricht, besteht.

**[0025]** Um den granulometrischen Faktor eines Kollektivs von Teilchen zu errechnen, wird zunächst eine Partikelgrößenverteilungsbestimmung z.B. mittels einer Sedimentationsanalyse vorgenommen und graphisch dargestellt, wobei auf der Abszissenachse der Äquivalentdurchmesser, auf der Ordinatenachse der Anteil an Teilchen in Massen-% aufgetragen wird. Die Feinheitssmerkmale d<sub>80%</sub> und d<sub>20%</sub> wurden an den erhaltenen Durchgangverteilungssummen-Kurven abgelesen und der granulometrische Faktor mittels folgender Formel errechnet:

$$F = \frac{2 \cdot d_{80\%} - d_{20\%}}{d_{80\%} + d_{20\%}}$$

wobei

d<sub>80%</sub> = Partikeldurchmesser in µm bei 80 Massen-%,  
d<sub>20%</sub> = Partikeldurchmesser in µm bei 20 Massen-%.

**[0026]** Die Erfindung wird im folgenden anhand dreier Beispiele sowie zugehöriger Figuren näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM-Aufnahme) des plättchenförmigen Produkts, hergestellt nach Beispiel 1;
- Fig. 2 die Partikelgrößenverteilung des plättchenförmigen Produkts nach Beispiel 1;
- Fig. 3 eine Röntgenbeugungsaufnahme des plättchenförmigen Produkts nach Beispiel 1;
- Fig. 4 eine REM-Aufnahme des plättchenförmigen Produkts nach Beispiel 2 und
- Fig. 5 die Partikelgrößenverteilung des plättchenförmigen Produkts nach Beispiel 2.

## Beispiel 1:

**[0027]** In eine Kalkhydrat-Suspension mit einer Konzentration von 68 g CaO/dm<sup>3</sup> wird bei einer Ausgangstemperatur von 15°C ein CO<sub>2</sub>-Luftgemisch mit 20 % CO<sub>2</sub> eingeleitet, wobei der Suspension 0,3 % Natriumpolyphosphat, bezogen auf CaCO<sub>3</sub>, zugesetzt wird. Der Gasdurchfluß beträgt 0,35 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/h/g CaO und der spezifische Leistungseintrag über ein Rührgerät beträgt 25 kW/m<sup>3</sup>. Die Reaktionswärme wird während der amorphen BCC-Bildung (Anfang des Prozesses) abgeführt. Die Reaktion zu dem plättchenförmigen, basischen Calciumcarbonat ist abgeschlossen, wenn die Leitfähigkeit der Suspension mehr als 0,5 mS/cm/min abfällt. Zu dem Zeitpunkt werden der Suspension 1,3 Gew.-% Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure), bezogen auf das CaCO<sub>3</sub>, zugesetzt und gerührt. Die so entstehende Suspension wird durch geänderte

**[0028]** Gasungsbedingungen recarbonatisiert, wobei die Gasung nun so geführt wird, daß am Anfang der Begasung der pH-Wert nicht mehr als 0,04 pH-Einheiten/min abfällt. 0,06 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/h/gCaO werden unter leichtem Rühren eingeleitet. Die Reaktion zu dem plättchenförmigen Calcit ist abgeschlossen, wenn das Umsetzungsgemisch quantitativ zu plättchenförmigem Calcit carbonatisiert wird, wobei der pH-Wert zwischen 7 bis 8 liegt. Das plättchenförmige Material wird filtriert, bei 105°C getrocknet und gemahlen. Das Produkt besteht aus locker agglomerierten plättchenförmigen Partikeln mit einem Durchmesser von 1,2 µm und einer Dicke des Korns von 0,1 µm. Es hat überwiegend calcitische Kristallstruktur mit nur geringen Spuren an Vaterit, bestimmt mit einem Diffractometer CubiX XRD der Firma Philips, NL und eine spezifische Oberfläche von 13 m<sup>2</sup>/g, bestimmt mit der BET-Methode mit einem Gerät Gemini der Fa. Micromeritics. Fig. 1 zeigt die REM-Aufnahme (Zeiss, DSM 962, DE), Fig. 2 die Partikelgrößenverteilung (Sedigraph 5100) und Fig. 3 ein Diffraktogramm des Produkts. Der granulometrische Faktor, bestimmt nach vorstehender Formel unter Benutzung von der Fig. 2 entnommenen Werten, beträgt 0,76.

## Beispiel 2:

**[0029]** Hierbei wird in eine Kalkhydrat-Suspension mit einer Konzentration von 68g CaO/dm<sup>3</sup> ein CO<sub>2</sub>-Luftgemisch mit 20% CO<sub>2</sub>, wie in Beispiel 1 beschrieben, eingeleitet, wobei der Gasdurchfluß 0,24 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/h/g CaO und der spezifische Leistungseintrag 200 kW/m<sup>3</sup> beträgt. Die Recarbonatisierung wird mit 0,02 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/h/g CaO, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Im übrigen wird wie im Beispiel 1 verfahren. Das Produkt besteht aus Partikel mit calcitischer Kristallstruktur von einem Durchmesser von 0,6 µm und einer Dicke von 0,1 µm. Die spezifische Oberfläche beträgt 20 m<sup>2</sup>/g. Fig. 4 gibt die REM-Aufnahme und Fig. 5 die Partikelgrößenverteilung des Produkts wieder. Der granulometrische Faktor beträgt 0,71.

## Beispiel 3:

**[0030]** Ein Calciumcarbonat-Pulver mit Calcitstruktur und plättchenförmigem Habitus wird, wie in dem Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. Nach der Zugabe von 1,3 Gew.-% Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure), bezogen auf CaCO<sub>3</sub>, wird das basische Calciumcarbonat anschließend filtriert und bei 150° in H<sub>2</sub>O gesättigter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre getrocknet. Das anfallende Endprodukt ist mit dem im Beispiel 1 beschriebenen Produkt vergleichbar. Dies gilt auch bezüglich der Darstellung in den Fig. 1 bis 3.

## 15 Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von stabilem plättchenförmigem calcitischem Calciumcarbonat mit einem granulometrischen Faktor von etwa 0,5 bis 1 und einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 0,5 bis 1,5 µm, mit folgenden Schritten:

- Calciumhydroxid in wässriger Suspension wird unter
- Einleiten von CO<sub>2</sub> und
- einem Energieeintrag von etwa 25 bis 200 kW/m<sup>3</sup> zu basischem Calciumcarbonat umgesetzt,
- in der Suspension werden als oberflächenaktive Stoffe ein oder mehrere Additive der Gruppe bestehend aus organisch substituierte Phosphonaten, Polycarboxylaten oder doppelhydrophilen Blockcopolymeren mit etwa 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Calciumcarbonat unter Rühren verteilt,
- zusätzlich zur Zugabe der oberflächenaktiven Stoffe wird weiteres CO<sub>2</sub> vergleichsweise langsam in die Suspension eingeleitet und
- das so gebildete calcitische Calciumcarbonat wird abfiltriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Calciumhydroxids zu basischem Calciumcarbonat bei einer Temperatur ≤ 15°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Calciumhydroxids zu basischem Calciumcarbonat bei einer Temperatur von etwa 15 - 20°C unter Zusatz von Calcium-Komplexbildung, nämlich Polyphosphaten, Phosphonaten, Hydroxycarbon-säuren, Saccharose oder Glutamate, mit etwa 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf CaO-Gehalt der Calciumhydroxid-Suspension durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der

Suspension am Anfang der langsamen CO<sub>2</sub>-Begasung mit einem Wert von  $\leq 0,04$  pH-Einheiten/min abgesenkt wird.

5. Stabiles plättchenförmiges calcitisches Calciumcarbonat mit einem granulometrischen Faktor von etwa 0,5 bis 1 und einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 0,5 bis 1,5  $\mu\text{m}$ , hergestellt nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche. 5
6. Stabiles plättchenförmiges calcitisches Calciumcarbonat mit einem granulometrischen Faktor von etwa 0,5 bis 1 und einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 0,5 bis 1,5  $\mu\text{m}$ . 10
7. Verfahren zum Herstellen von stabilem plättchenförmigem calcitartigem Calciumcarbonat mit einem granulometrischen Faktor von etwa 0,5 bis 1 und einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,5 bis 1,5  $\mu\text{m}$ , mit folgenden Schritten: 15
  - Calciumhydroxid in wässriger Suspension wird unter
  - Einleiten von CO<sub>2</sub> und
  - einem Energieeintrag von etwa 25 bis 200 kW/m<sup>3</sup> der Suspension zu basischem Calciumcarbonat umgesetzt, 25
  - in der Suspension werden als oberflächenaktive Stoffe ein oder mehrere Additive der Gruppe bestehend aus organisch substituierten Phosphonaten, Polycarboxylaten oder doppelhydrophilen Blockcopolymeren, mit etwa 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Calciumcarbonat unter Rühren verteilt, 30
  - das gebildete basische Calciumcarbonat wird abfiltriert und bei etwa 150°C in H<sub>2</sub>O gesättigter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre getrocknet. 35
8. Stabiles plättchenförmiges calcitartiges Calciumcarbonat mit einem granulometrischen Faktor von etwa 0,5 bis 1 und einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$ , hergestellt nach Anspruch 7 40
9. Stabiles plättchenförmiges calcitartiges Calciumcarbonat mit einem granulometrischen Faktor von etwa 0,5 bis 1 und einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 0,5 bis 1,5  $\mu\text{m}$ . 45
10. Verwendung des Calciumcarbonats gemäß den Ansprüchen 5, 6, 8 und 9 als Füllstoff oder Pigment in Kunststoffen, Papier, Farben, insbesondere Dispersionsfarben, und Kosmetika. 50

55

Fig. 1:

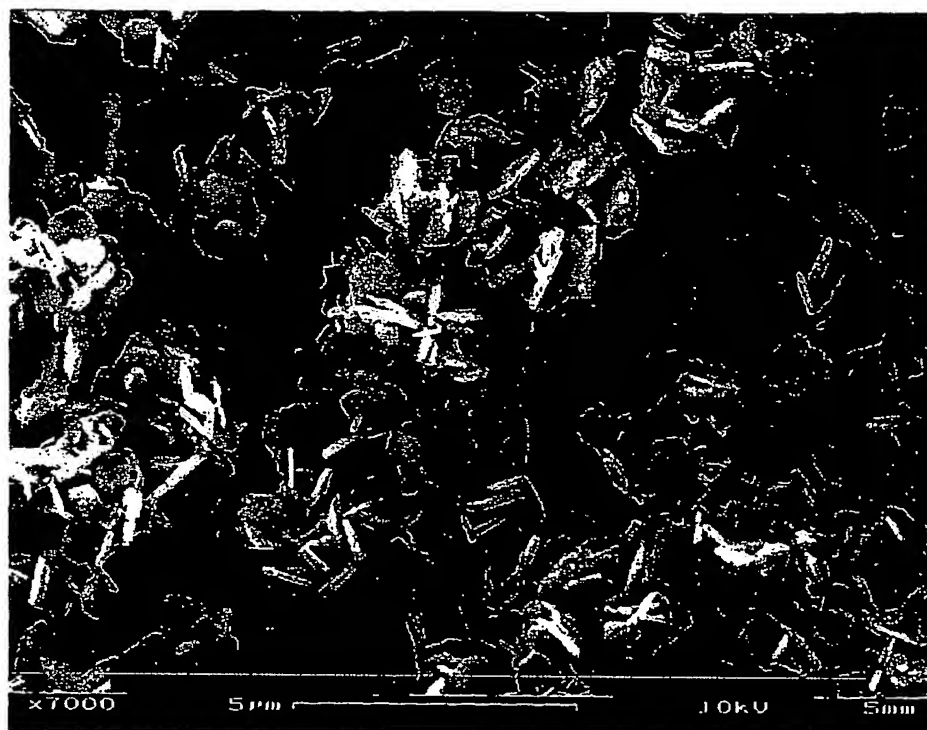
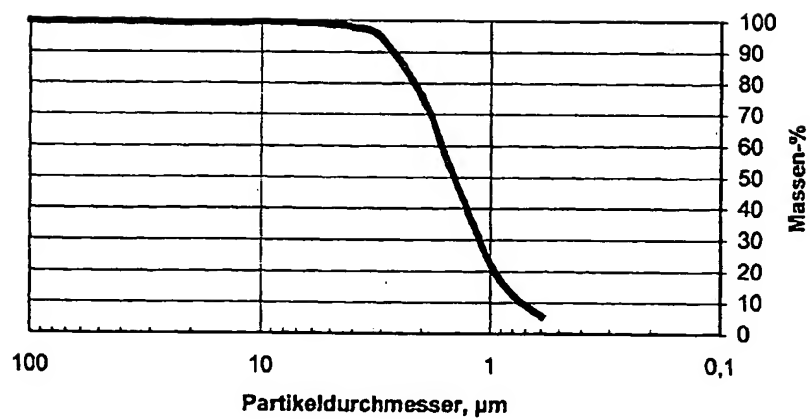


Fig. 2:



**Fig. 3:**

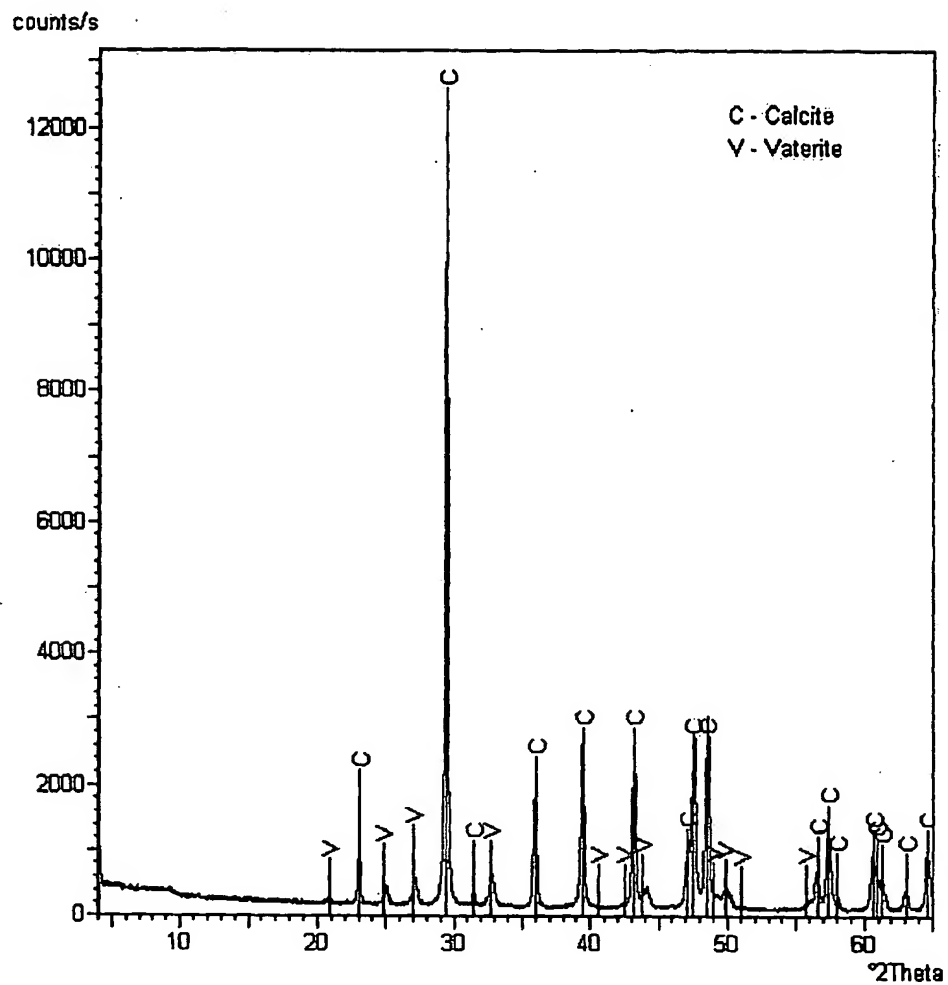


Fig. 4:

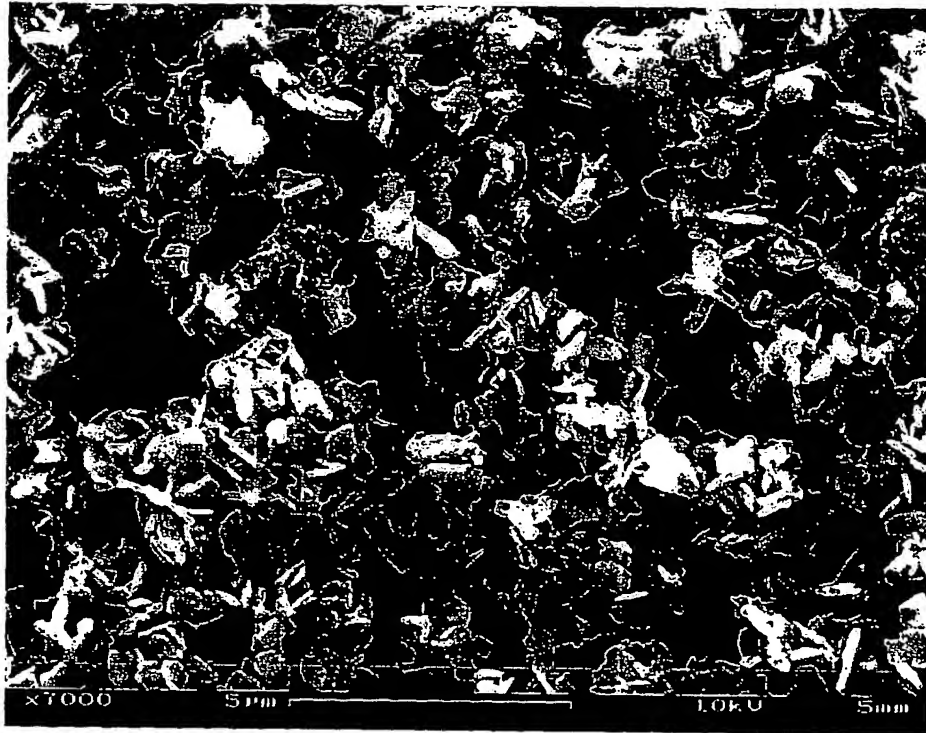
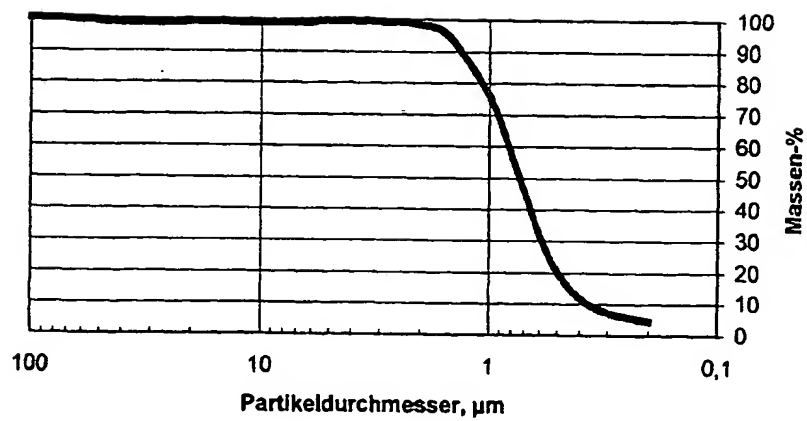


Fig. 5:





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 8224

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199035 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1990-264367 XP002148508 &amp; JP 02 184519 A (KYODO KUMIAI TSUKUMI), 19. Juli 1990 (1990-07-19) * Zusammenfassung *</p>	1-10	C01F11/18
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 334 (C-0964), 21. Juli 1992 (1992-07-21) &amp; JP 04 097910 A (KIYODOUKUMIAI TSUKUMI FUAIN SERAMITSUKUSU), 30. März 1992 (1992-03-30) * Zusammenfassung *</p>	1-10	
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199205 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1992-038533 XP002148509 &amp; JP 03 285816 A (TSUKUMI FINE CERAMI), 17. Dezember 1991 (1991-12-17) * Zusammenfassung *</p>	1-10	
A	<p>SUGIHARA H ET AL: "SYNTHESIS OF DISK-LIKE CALCIUM CARBONATE (PART I). EFFECT OF VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS ON THE CARBONATION OF THE BASIC CALCIUM CARBONATE" JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, INTERNATIONAL EDITION, JP, FUJI TECHNOLOGY PRESS, TOKYO, Bd. 104, Nr. 9, 1. September 1996 (1996-09-01), Seiten 826-831, XP000724525 ISSN: 0912-9200</p>		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 27. September 2000	Prüfer Zalm, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist O: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p>	
<p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur</p>		<p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	

EPO FORM 1503 03/92 (P4/C03)





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 8224

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 435 (M-1655), 15. August 1994 (1994-08-15) & JP 06 129717 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 13. Mai 1994 (1994-05-13) * Zusammenfassung *	7-10	
A	EP 0 323 697 A (PFIZER) 12. Juli 1989 (1989-07-12) * das ganze Dokument *	1-3,5,6, 10	
A	GB 2 312 670 A (YOU KYU JAE) 5. November 1997 (1997-11-05) * das ganze Dokument *	1,6,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27. September 2000</b>	Prüfer <b>Zalm, W</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 8224

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2184519 A	19-07-1990	JP 1991290 C	22-11-1995
		JP 6096449 B	30-11-1994
JP 04097910 A	30-03-1992	KEINE	
JP 3285816 A	17-12-1991	KEINE	
JP 06129717 A	13-05-1994	DE 69327385 D	27-01-2000
		DE 69327385 T	24-08-2000
		EP 0597597 A	18-05-1994
		ES 2142335 T	16-04-2000
		PT 597597 T	30-06-2000
		US 5369958 A	06-12-1994
EP 0323697 A	12-07-1989	US 4927618 A	22-05-1990
		FI 885362 A	20-05-1989
		JP 1252525 A	09-10-1989
		JP 1856953 C	07-07-1994
		JP 5055449 B	17-08-1993
		KR 9103344 B	28-05-1991
		US 4980395 A	25-12-1990
GB 2312670 A	05-11-1997	KR 190596 B	01-06-1999
		CN 1169955 A	14-01-1998
		US 5811070 A	22-09-1998

EPO FORM P0401

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82